

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年10 月17 日 (17.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/081592 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 11/06, C08L 83/04, H01L 23/36

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02857

(22) 国際出願日: 2002 年3 月25 日 (25.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-99075 2001 年3 月30 日 (30.03.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ジェルテック (GELTEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-0075 東京都港区港南二丁目1 3 番4 0 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今井 高志

(IMAI, Takashi) [JP/JP]; 〒424-0017 静岡県清水市天王東1-15 Shizuoka (JP). 増田 政彦 (MASUDA, Masahiko) [JP/JP]; 〒425-0062 静岡県焼津市中根新田845 Shizuoka (JP). 古谷 健絵 (FURUTANI, Ori) [JP/JP]; 〒422-8046 静岡県静岡市中島1000 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 河備 健二 (KAWABE, Kenji); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋三丁目9 番7 号 東池袋總本ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書  
— 補正書・説明書

[続き有]

(54) Title: EXTRUDABLE BRIDGED GREASE-LIKE HEAT RADIATING MATERIAL, CONTAINER SEALINGLY FILLED WITH THE MATERIAL, METHOD OF MANUFACTURING THE CONTAINER, AND METHOD OF RADIATING HEAT BY THE USE THEREOF

(54) 発明の名称: 押出可能な架橋済グリース状放熱材、これを充填・封入した容器、その容器の製法、及びこれらを利用した放熱方法

(57) Abstract: An extrudable bridged grease-like heat radiating material, characterized by having a self-shape holding capability though flowable and in that heat conductive filler (B) is distributed in bridged silicon gel (A) at a rate of 5 to 500 parts by weight in the heat conductive filler (B) to 100 parts by weight in the bridged silicon gel (A); a container sealingly filled with the extrudable bridged grease-like heat radiating material; a method of manufacturing the container; a method of radiating heat from equipment by filling the heat radiating material between a heating body and a radiating body in the equipment by using the container.

(57) 要約:

架橋シリコーンゲル (A) 中に熱伝導性充填剤 (B) を分散してなる架橋済グリース状放熱材であって、該架橋済グリース状放熱材は、流動性でありながらも自己保形性をもち、かつ熱伝導性充填剤 (B) の添加量が、架橋シリコーンゲル (A) 100 重量部に対して5~500 重量部であることを特徴とする押出可能な架橋済グリース状放熱材。該押出可能な架橋済グリース状放熱材を充填・封入した容器、その容器の製造方法、及び該容器を用いて、該放熱材を機器内の発熱体と放熱体との間に充填、充設させてなる機器に対する放熱方法。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

押出可能な架橋済グリース状放熱材、これを充填・封入した容器、その  
容器の製法、及びこれらを利用した放熱方法

## 技術分野

本発明は、押出可能な架橋済グリース状放熱材、これを充填・封入した容器、その容器の製法、及びこれらを利用した放熱方法に関する。さらに詳しくは、本発明の押出可能な架橋済グリース状放熱材は、グリース、ペースト、粘土等のように、チューブやシリンジ等の容器に入れることができるため、チューブを手で握ったり、シリンジのピストンをエアーの力で押す程度の弱い力で押し出すことが可能であり、押し出し後は、力を加え任意の形状にかたちづくることができ、たとえ傾斜状態のような軽微な負荷を加えた状態で保持しておいても、そのまま放置しておくかぎり形状をそのままに保つことができる性質（自己保形性）を持ち、架橋済みであるため経時変化が少なく、従来のものとは違った新しいタイプの放熱材を提供することができる。

## 背景技術

電子部品は、近年、電子機器の高性能化、小型化、軽量化、ホータブル化、省スペース化により、使用中に発生する熱量は益々増大し、かつ熱が逃げるための空間は益々減少しており、熱の効率的な除去方法は電子機器の進歩発展のために重要なテーマとなっている。

熱の効率的な除去方法としては、各種方法があるが、ヒートシンク（熱吸収放散装置）を用いる方法は、構造が簡単なこと、無騒音、無電源であること、コスト的に有利であることなどから多用されている。ヒートシンクは、放熱をよくするために、材料として熱伝導性がよく、軽量でコストの安いアルミニウム、アルミニウム合金や、特殊用途にはチタン、チタン合金、銅、銅合金、銀、金等が使用されているが、導電性もよいので、発熱源の、パーソナルコンピューター、マイクロプロセッサ、CD-ROMドライブ等の電子機器内の、LSI、CPU、パワートランジスター、ダイオード、サイリスタ、基板、一般電源等と直接に接続して取り付けると、電子部品が故障するので、熱伝導性と絶縁性の両方の性質を持つシート、塗料、コンパウンド等の使用が必要となる。

またヒートシンクを取り付けるだけでは、発熱源とヒートシンク間に微小な凹凸があると、存在する空気層が断熱層として作用し熱伝導性が悪くなるため、上記シート、塗料、コンパウンド等は形状追随性の良い材料で構成されていることが必要であり、これによって、熱をヒートシンクへ効率的に伝えることが可能となる。

かかる素材としては、熱伝導性材料として、亜鉛華、シリカ、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、カーボン、ダイヤモンド等を採用し、絶縁性材料としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等が提案されたが、これらの全ての樹脂に共通に起こるものではな

いが、下記の様な問題点がある。

例えば、ある樹脂群ではヒートシンクの使用時の温度は80℃以上の高温になるので、ヒートシンクが熱膨張をおこし、また使用停止時には収縮するので、この熱膨張および収縮を吸収できず、電子部品に歪みを生ぜさせたり、破損を生ぜさせたりする。また他の樹脂群では熱伝導性材料の充填性が悪く、多量に充填すると、つくられた熱伝導性シートが硬くなり、ヒートシンクの膨張、収縮を緩和・吸収する能力はなくなり、これの対策として熱伝導性材料の充填量を少量にすると熱伝導性が悪くなり、初期の目的を達成することが出来ない。さらに他の樹脂群では、燃焼しやすかったり、加工性が悪かったり、廃棄後に焼却するとき有毒物質を発生させたり、価格が高い等の問題点があった。

上記の樹脂と同じように、シリコン系の樹脂、ゴム、オイルが熱伝導性組成物のマトリックスとして提案され、各種製品が開発され、最近では上記した樹脂を置き換えて、市場をほぼ独占するまでに至っている。

この理由は、シリコンポリマーは、電気絶縁性、難燃性、耐寒性、耐熱性、耐油性、耐水性、応力・衝撃吸収緩和性、密着性、接着性、防振性、高強度性、架橋方法の多様性、分子量の増減による流動性の変更可能性等の優れた性質があり、これらの多様な性質の中から必要な性質のみを選択し利用できるからである。

シリコン系の樹脂（レジンと呼称されることもある。）、ゴム、オイル等と亜鉛華、シリカ、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、カーボン、ダイヤモンド等の熱伝導性材料が

ら選択され化合物を組合わせた代表的な製品としては、シリコーンオイルを使用した熱伝導性シリコーンオイルコンパウンド（熱伝導性シリコーングリースコンパウンドと呼称されることもある。）、シリコーンゲルを使用した熱伝導性シリコーンゲルシート、架橋シリコーンゴムを利用した熱伝導性シリコーンゴム組成物等である。（上記において、コンパウンドは組成物と呼称されることもあるが、同義語である。）

しかしながら、熱伝導性シリコーンオイルコンパウンドは、シリコーンオイルの粘度が低く、シリコーンオイルと熱伝導性材料との親和性が悪く両者を混合しただけのものであるから、使用中に、シリコーンオイルが分離したり、熱伝導性シリコーンオイルコンパウンド自体が垂れ下がったり、周囲に拡散・移動したりし、熱伝導性が悪くなるし、また熱伝導性材料をシリコーンオイル中に高配合出来ないので、熱伝導性のよいシリコーンオイルコンパウンドを製造することはできない問題点がある。しかしながら、熱伝導性シリコーンオイルコンパウンドは、熱伝導性材料とシリコーンオイルを混合して簡単につくれるし、チューブやシリンジ（注射器のような、あらかじめシリンダー中に満たした移動相を一定速度で動くピストンまたは羽根車によって吐出させる機器）に収納し、人の手で簡単に押し出せ、塗布する対象体が、小さかったり、凹凸のある面であったり、薄い塗布膜であったり、充填する隙間がせまかったりしても周辺の形状に追随できる利便性があり、対象物との密着性がよいので熱伝導性がよく、熱膨張・熱収縮による発熱体への応力による破損は起こさず、ヒートシンクからの圧力を緩和するので発熱体を破損することも少なく、少量の使用でも対応できるので、一定の需要量及び

利用分野を確保している。

一方、シリコーンゴムを利用した熱伝導性シリコーンゴム組成物は、熱伝導性シリコーンオイルコンパウンドのように、組成物をそのままで、発熱体とヒートシンクの間に充填したり、塗布して使用することではなく、熱伝導性シリコーンゴム組成物をカレンダーロール間を何度も通し、加熱混練し一定の厚さのシートとし、加熱架橋して架橋シートとする（ミラブル型）。そして、大面積の架橋シートを、発熱体とヒートシンクの間の空間に過不足なく充実できる寸法に切断して、小面積の特定形状のシートとして使用する。

しかしながら、上記のような架橋熱伝導性シートは、ショアー硬度が90以上と硬いため、形状追随性が熱伝導性シリコーンオイルコンパウンド程良くはなく、発熱体（電子部品）に熱伝導効率をよくするために密着押圧すると、発熱体が破損する問題があった。シリコーンゴムの他の架橋方法としては、縮合反応による室温硬化型（RTV）や、ヒドロシリル化反応による付加架橋型による架橋熱伝導性シートも発熱体が破損するほどではないが、ほぼ同様な問題がある。

それでも、シリコーンゴムを利用した熱伝導性シリコーンゴム組成物（シート）は、耐熱性、高い熱伝導性、高生産性、低コスト、高速装着性、優れた機械的特性、応力・衝撃吸収緩和性、架橋密度の自由な調整による柔軟性のコントロール等により、かなり大きなマーケットを確保している。

こうした状況の下で、先に特開2000-63670号公報で、シリコーンゴムに金属シリコンを配合してなる熱伝導性シリコーンゴム組成

物について提案したが、未だ十分に需要者の要請に応えたものとはいえず、しかも、この中では、該組成物から熱伝導性シリコーンゲルシートを作った実施例が記載されているが、熱伝導性シリコーンオイルコンパウンドとの関係、それを代替えして新しい需要分野を創造できる可能性については、記載も示唆もされていない。

本発明の目的は、上記した従来の問題点に鑑み、従来の熱伝導性シリコーンオイルコンパウンドの利点をそのまま残し、欠点であるシリコーンオイル及び／又はコンパウンドの液垂れ現象や周囲への滲み現象、シリコーンオイルの熱伝導性充填剤の低ローディング性（配合量を多くできないこと）によりコンパウンドの熱伝導性を高められないこと、シリンジ中でのシリコーンオイルと熱伝導性充填剤との相分離によるコンパウンドの熱伝導性不均一化（コンパウンドの部分ごとに、シリコーンオイルと熱伝導性充填剤との配合比が相分離により異なるようになるために起こる。）、発熱体（電子部品やモータ等）の温度上昇によるコンパウンドの物性変化等を改善しながら、さらには、従来の熱伝導性シリコーンゴム組成物や熱伝導性シリコーンオイルコンパウンドでは、使用形態はシートに代表される成形品または塗布のみであったが、本発明ではグリース、ペースト、粘土等のように、チューブやシリンジ等の容器に入れることができるため（他の実施形態としては、シリコーンゲルの原料中に熱伝導性充填剤を分散後に、容器へ移した後、容器ごと加熱させてもよい。）、チューブを手で握ったり、シリンジのピストンをエアの力で押す程度の弱い力で押し出すことが可能であり、押し出し後は、



力を加え任意の形状にかたちづくることができ、それを適用した機器内で拡散現象（滲み現象）は起こらずたとえ傾斜状態のような軽微な負荷を加えた状態で保持しておいても、そのまま放置しておくかぎり形状をそのままに保つことができる性質（自己保形性）を持ち、架橋済みであるため経時変化が少なく、従来になく全く新しいタイプの使用方法が適用できる放熱材、それを充填・封入してなる容器、その製造方法およびこれら容器を用いた放熱方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、シリコーンゲルをつくるための原料中に熱伝導性充填剤を分散させ、加熱させて得た押出可能な架橋済グリース状放熱材は、架橋物であるから流動しないと思われていたが、意外にもシリンジのピストン等による程度の弱い力で流動し、かつ特定の形状に加工でき、たとえ傾斜状態のような軽微な負荷を加えた状態で保持しておいても、その成形物は自然に放置している限りそのままの形状を保つ性質（自己保形性）をもつことを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の第1の発明によれば、架橋シリコーンゲル（A）中に熱伝導性充填剤（B）を分散してなる架橋済グリース状放熱材であって、該架橋済グリース状放熱材は、流動性でありながらも自己保形性を持ち、かつ熱伝導性充填剤（B）の添加量が、架橋シリコーンゲル（A）100重量部に対して5～500重量部であることを特徴とする押出可能な架橋済グリース状放熱材が提供される。

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、架橋シリコーンゲル（A）は、稠度が50～100（JIS K2220 1/4コーン）であることを特徴とする押出可能な架橋済グリース状放熱材が提供される。

さらに、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、熱伝導性充填剤（B）が、フェライト、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする押出可能な架橋済グリース状放熱材が提供される。

一方、本発明の第4の発明によれば、第1～3の発明のいずれかに記載の押出可能な架橋済グリース状放熱材が充填、封入されてなる容器が提供される。

また、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、上記容器の形状が、シリンジ又はチューブであることを特徴とする容器が提供される。

また一方、本発明の第6の発明によれば、架橋シリコーンゲル（A）中に熱伝導性充填剤（B）を分散させるに際し、該架橋シリコーンゲル（A）の原料物質と熱伝導性充填剤（B）を混合中又は混合後に、加熱させて架橋済グリース状放熱材を得た後、該架橋済グリース状放熱材を容器に充填、封入することを特徴とする第4又は5の発明に記載の容器の製造方法が提供される。

また、本発明の第7の発明によれば、架橋シリコーンゲル（A）中に熱伝導性充填剤（B）を分散させるに際し、該架橋シリコーンゲル（A）

）の原料物質と熱伝導性充填剤（Ｂ）を混合して得られた混合液を容器に充填、封入した後、容器全体を加熱させて該容器中のシリコーンゲルを架橋させることを特徴とする第４又は５の発明のいずれかに記載の容器の製造方法が提供される。

さらに一方、本発明の第８の発明によれば、第４又は５の発明に記載の容器に充填、封入された架橋済グリース状放熱材を電子機器、モータ等の機器中に存在する発熱体と放熱体との間に充填または充設させ、該架橋済グリース状放熱材を介して機器中に発生する不用な熱を逃がすことを特徴とする放熱方法が提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

##### １．架橋シリコーンゲル（Ａ）

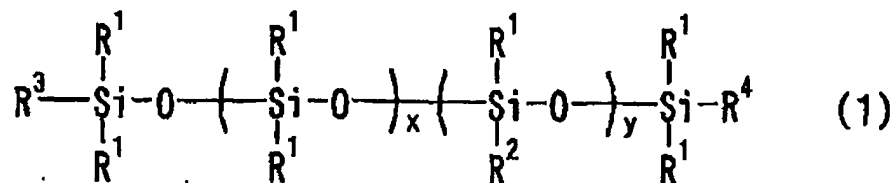
本発明では、稠度が５０～１００（ＪＩＳ　Ｋ２２２０　１／４コーン）の架橋シリコーンゲルが、押出可能な架橋済グリース状放熱材のマトリックスとして使用される。架橋シリコーンゲル自体は、公知の化学物質であるが、本発明の押出可能な架橋済グリース状放熱材として使用するものは、シリンジやチューブ等から押し出せる程度に流動性があること、熱伝導性充填剤を大量に配合しても可塑性や自己保形性があること、低分子量のシリコーン化合物を含有しないこと、アルケニル基の残存量がすくないこと、ケイ素に直接結合した水素基の残存量が少ないこと等の条件を満たす特定の架橋シリコーンゲルが特に望ましい。

架橋シリコーンゲルの稠度は、JIS K2220 1/4コーンで測定した場合50～100の範囲のものが望ましい。稠度が100以上あると、自己保形性がなくなり、塗布した場合の周囲への滲み・拡散現象がおこり、稠度が50未満であると、流動性が悪くなり望ましくない。

本発明で用いられる架橋シリコーンゲルの製法は、特に限定されないが、通常は、後述するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとアルケニルポリシロキサンとを原料とし、両者を触媒の存在下でハイドロシリル化反応（付加反応）させることにより得られる。

すなわち、本発明においてシリコーンゲルの原料物質とは、多くの場合、オルガノハイドロジェンポリシロキサンとアルケニルポリシロキサンを指す。

原料の1つとして用いられるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、下記の一般式（1）で表されるものが好ましい。



式中、 $R^1$ は同一又は異種の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を表し、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は $R^1$ または $-H$ を表し、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ の少なくとも2つは $-H$ を表し、 $x$ 及び $y$ は各単位の数を示す整数

であり、各単位はブロックあるいはランダムに配置されており、ランダムが好ましく、 $x$  は 0 以上の整数であるが 10 ～ 30 がこのましく、 $y$  は 0 以上の整数であるが 1 ～ 10 が好ましい。 $x + y$  は 5 ～ 300 の整数であるが、30 ～ 200 が好ましい。

また、 $y / (x + y) \leq 0.1$  の範囲がこのましく、この範囲をこえると架橋点が多くなり、本発明の押出可能な架橋済グリース状放熱材は得られない。

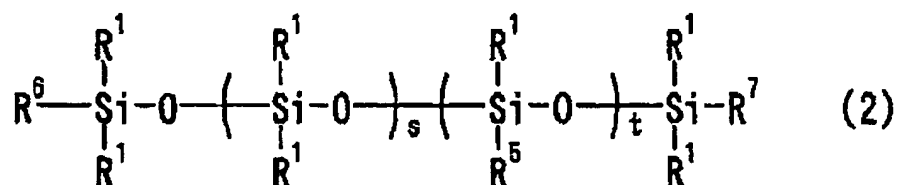
$R^1$  の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリアル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、あるいはこれらの水素原子が部分的に塩素原子、フッ素原子などで置換されたハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

ケイ素原子に直接結合した水素 ( $Si-H$ ) は、ケイ素原子に直接または間接的に結合したアルケニル基と付加反応 (ハイドロシリル反応) を行うために必要であり、オルガノハイドロジェンポリシロキサン分子中にすくなくとも 2 個必要であり、ケイ素原子に直接結合した水素の数が少ないと架橋点の数が少なすぎ、シリコーンゲルを形成することができず、シリコーンオイルの性質と変わらなくなり好ましくなく、ケイ素原子に直接結合した水素の数が多すぎると架橋点の数が多過ぎシリコーンゴムの性質とかわらなくなり好ましくない。

勿論、オルガノハイドロジェンポリシロキサン中の  $Si-H$  基の数は、アルケニルポリシロキサン中のアルケニル基の数と相対的に望ましい比率があり、 $Si-H$  基 / アルケニル基の比が 0.85 ～ 1.25 とな

る量にて含有すること、特に0.9～1.1の範囲が本発明では好ましい。この数値範囲では、残存するアルケニル基が少なくなり高温に曝される電子機器内で酸化劣化がすくなくなり、残存するSi-H基の数も少なくなり、水素発生による熱伝導率の低下も少なくなる。

また、本発明の架橋シリコーンゲルを製造する際に用いられるもう1つの原料であるアルケニルポリシロキサンは、下記の一般式(2)で表されるものが好ましい。



式中、 $R^1$ は同一又は異種の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を表し、 $R^6$ 、 $R^6$ および $R^7$ は $R^1$ またはアルケニル基を表し、 $R^6$ 、 $R^6$ および $R^7$ の少なくとも2つはアルケニル基を表し、 $s$ 及び $t$ は各単位の数を示す整数であり、各単位はブロックあるいはランダムに配置されており、ランダムが好ましく、 $s$ は0以上の整数を表し、 $t$ は0以上の整数を表し、 $s+t$ は10～600の整数であり、かつ $t/(s+t) \leq 0.1$ ある。また、 $t/(s+t) \leq 0.1$ の範囲がこのましく、この範囲をこえると架橋点が多くなり、本発明の押出可能な架橋済グリース状放熱材は得られない。

$R^1$ の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の

アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、あるいはこれらの水素原子が部分的に塩素原子、フッ素原子などで置換されたハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

ケイ素原子に直接または間接的に結合したアルケニル基（ビニル基、アリル基等）は、ケイ素原子に直接結合した水素（ $\text{Si-H}$ ）と付加反応（ヒドロシリル反応）を行うために必要であり、アルケニルポリシロキサン分子中にすくなくとも2個必要であり、アルケニル基の数が少ないと架橋点の数が少なすぎ、シリコーンゲルを形成することができず、シリコーンオイルの性質と変わらなくなり、のぞましくなく、アルケニル基の数が多すぎると架橋点の数が多過ぎシリコーンゴムの性質とかわらなくなり好ましくない。

勿論、アルケニルポリシロキサン中のアルケニル基の数は、オルガノヒドロジェン中のケイ素原子に直接結合した水素（ $\text{Si-H}$ ）の数と相対的に望ましい比率があり、 $\text{Si-H}$ 基／アルケニル基の比が0.85～1.25となる量にて含有すること、特に0.9～1.1の範囲が本発明では好ましいことは、上記した理由と同じである。

$s+t$ の数は、架橋点の間の距離を決定し、数が少ないと架橋点が多くなり、望ましくなく、 $s+t$ の数が多すぎると、架橋点の数が少なくなりこのましくなく、分子量も大きくなりすぎ、シリンジから吐出することができずこのましくなく。

本発明において、一般式（1）で表されるヒドロジェンポリシロキサンは、珪素原子に直結した $\text{-H}$ （水素基）を有しており、一般式（2

）で表されているアルケニルポリシロキサンは、炭素－炭素二重結合を有しているので、炭素－炭素二重結合と－H（水素基）が付加反応をおこすが、これをヒドロシリル化反応という。

上記ヒドロシリル化反応は、公知の技術を用いて行うことができる。すなわち、この反応は、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系、ジオキサン、THF等のエーテル系、脂肪族炭化水素系、塩素化炭化水素系の有機溶剤中または無溶媒で行われる。また、反応温度は通常50～150℃であり、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコールより得られる錯体、白金－オレフィン錯体、白金－ビニルシロキサン錯体、白金－リン錯体等の触媒を用い反応させることができる。

触媒の使用量は、アルケニルポリシロキサンに対して、白金原子として通常1～500ppmであり、硬化性および硬化後の製品の物理的特性を考慮して、3～250ppmが好ましい。

## 2. 熱伝導性充填剤（B）

本発明において熱伝導性充填剤は、発熱体から発生する熱を放熱体まで伝導する機能を果たすものであれば、特に限定されない。代表的なものとしては、例えば、フェライト、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化ホウ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、亜鉛華、酸化亜鉛等の酸化物、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の窒化物、カーボンナノチューブ、カーボンマイクロコイル、純鉄、珪藻土、炭酸カルシウム、タルク、クレー、ベンガラ、雲母



等が挙げられる。これらの中でも、フェライト、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ケイ素等が好ましく用いられる。また絶縁性の多少の低下を気にしなければ、カーボンや金属粉（銅粉やアルミ粉等）さえも使うことができる。これらの熱伝導性充填剤は、必要に応じて、一種用いることもできるし、複数種用いることもできる。

熱伝導性充填剤の平均粒径は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である。平均粒径が、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下のものは製造が困難であり、粒子同士が凝集し、マトリックス中に均一に分散させることがむづかしく、平均粒径が大きいものは、配合量当たりの熱伝導効率が悪く好ましくない。

熱伝導性充填剤は、平均粒径の大きい粉体（ $5 \sim 50 \mu\text{m}$ ）と、平均粒径の小さい粉体（ $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ ）とを最密充填理論分布曲線に従う比率で組み合わせて使用することが好ましく、これにより充填効率が向上して低粘度化及び高熱伝導化が可能となり望ましい。

熱伝導性充填剤は、シリコーンゲルとの親和性、流動性、分散性を高めるために、表面をシランカップリング剤で処理することが望ましい。シランカップリング剤の例としては、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル・トリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシ

ラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドアミノプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。シランカップリング剤の使用量は、熱伝導性充填剤に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。

熱伝導性充填剤(B)の添加量は、架橋シリコーンゲル(A)100重量部に対して5～500重量部である。熱伝導性充填剤(B)の添加量が5重量部未満であると、本発明の押出可能な架橋済グリース状放熱材の熱伝導率が悪くなり好ましくなく、500重量部を超えると本発明の押出可能な架橋済グリース状放熱材の流動性がなくなり、シリンジ等から押出すことができず望ましくない。

### 3. 押出可能な架橋済グリース状放熱材

本発明において押出可能な架橋済グリース状放熱材とは、架橋シリコーンゲル中に、熱伝導性充填剤を分散させたものであるから、架橋シリコーンゲルをマトリックスとしていることを表すために「架橋済」という用語を採用した。一方、「押出可能な」という用語は、本発明の押出可能な架橋済グリース状放熱材では、これを充填・封入したシリンジ等の容器から該放熱材を押出し、発熱体(電子部品やモータ等)と放熱体(ヒートシンク等)の間の空間の形状が任意の形状であっても、そこに流し込むか、押し込んで該空間を充填できるので、すなわち、押出できるので、該用語を採用したものである。

また充填、充設とは、任意の空間に該放熱材を押し込んで、該空間を

充填することの他、空間が存在しない解放部に該放熱材を流し込んだり、塗布し、その後、上面が覆われて、後から形成された空間が先に充填されるようになった場合の両方も意味するものとする。

上記用語を別の観点から説明すると、従来から公知の熱伝導性シリコンオイルコンパウンドでは、架橋は行われていないのに対し、本発明の押出可能な架橋済グリース状放熱材では、架橋は行われており、熱伝導性シリコンオイルコンパウンドとは異なるタイプの製品であり、技術思想が異なることを示すために「架橋済」という用語を採用した。また、従来から公知の架橋熱伝導性シリコンゴムは、本発明のように、それをシリンジに詰め、押出して任意の形状の空間を充填させるような使用法は行っていないので、これとは技術的に異なることを示すために「押出可能な」という用語を採用した。

一方、「自己保形性」という用語は、本発明の押出可能な架橋済グリース状放熱材は、充填後、たとえ傾斜状態のような軽微な負荷を加えた状態で保持しておいても、そのままの形状を保つことができ、従来の熱伝導性シリコンオイルコンパウンドとは、異なる性質を有することを示すために用いた。

#### 4. 容器

本発明において「押出可能な架橋済グリース状放熱材を充填・封入した容器」は、本発明の第5の発明としているが、従来「熱伝導性シリコンオイルコンパウンドを封入したシリンジ」は、公知であり使用されているが、これは液垂れ、液滲み、低熱伝導性、電気接点の絶縁化、任

意形状の空間への充填が困難等の問題点があったため、これを改良したものが本発明であり、「押出可能な架橋済グリース状放熱材を充填・封入した容器」は、これまで製品として販売されたことはない。

本発明においては、容器は、その中に押出可能な架橋済グリース状放熱材を充填・封入し、「押出可能な架橋済グリース状放熱材を充填・封入した容器」として、商品として販売するためのものであり、シリンジやチューブ等により代表される。

そのため、本発明において、「容器」とは、流体収納部と、流体注入口、流体注出口、流体を注入または注出させるピストンや羽車、キャップ、シール等を有し、流体を貯蔵でき、任意量を注入及び／又は注出できる機能を有する容器を意味する。

この容器は、流体注入口、流体注出口、流体を注入または注出させるピストンや羽車、キャップ、シール等から選択されたものを有しておればよく、たとえば、チューブの場合、流体注入口と流体注出口を持っているタイプ、流体注入と流体注出を兼備し1つの口しか持たないタイプ、当初流体注入口と流体注出口を持っておりながら流体注入口は流体を注入した後は封鎖し流体注出口のみ残すタイプ、当初流体注入口と流体注出口を持っておりながら流体を注入した後は両方を封鎖するタイプ、流体注入口や流体注出口を封鎖する手段が栓、回転溝つきキャップ、ヒートシール、シール張り付け等から選択されるタイプ等様々なタイプがある。

なお、容器には、加熱手段、冷却手段、減圧手段、加圧手段、吸引手段、蒸発手段、モータ、油圧手段、空気圧手段、計量手段、防塵手段、

取り扱い補助手段、表示手段、発生ガス放出手段、逆流防止手段、温度検知手段等が併設されていてもよい。最も多用されるものとしては、注射器のような形態の容器や、チューブがある。

本発明においては、容器中に前記の押出可能な架橋済グリース状放熱材を充填・封入させる方法として、次の2つが例示できる。その中でも、代表的な方法としては、次の2つが例示できる。

(1) 架橋シリコーンゲル(A)中に熱伝導性充填剤(B)を分散させるに際し、該架橋シリコーンゲル(A)の原料物質と熱伝導性充填剤(B)を混合中又は混合後に、加熱させて架橋済グリース状放熱材を得た後、該架橋済グリース状放熱材を容器に充填、封入する。

この方法によれば、架橋シリコーンゲル(A)の原料物質と熱伝導性充填剤(B)を大きな容器にて大量に、混合、加熱させることができるため、生産効率の良い製造を行うことが可能となる。なお、シリンジやチューブ等の容器に充填、封入する際には、気泡を巻き込まないように脱気しながら行う必要がある。

(2) 架橋シリコーンゲル(A)中に熱伝導性充填剤(B)を分散させるに際し、該架橋シリコーンゲル(A)の原料物質と熱伝導性充填剤(B)を混合して得られた混合液を容器に充填、封入した後、容器全体を加熱させて該容器中のシリコーンゲルを架橋させる。

この方法によれば、架橋シリコーンゲル(A)の原料物質と熱伝導性充填剤(B)の混合物が粘度の低い液体にて、シリンジやチューブ等の容器に充填、封入でき、その際に気泡の混入をより防止することができ、なおかつより高品位状態で使用に供することが出来る。

## 5. 機器の放熱方法

本発明の押出可能な架橋済グリース状放熱材は、それを充填、封入した容器の出口から押し出され、電子機器、モータ等の発熱性機器中に存在する発熱体と放熱体との間に、充填または充設されたのち、該放熱材を介して機器中に発生する不要な熱を逃がすことができるように適用される。

上記発熱性機器としては、パーソナルコンピューター、マイクロプロセッサ、CD-ROMドライブ等の電子機器、モータ、電源、トランス、電池等が挙げられる。

## 実施例および比較例

以下に、本発明について実施例及び比較例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に特に限定されるものではない。

### 実施例1

稠度 (JIS K2220 1/4コーン) 65に硬化しうる付加反応型シリコーンゲル (製品名: CF5106 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製) 100重量部、ビニルトリメトキシシランで表面処理した窒化アルミニウム粉末 (平均粒径  $3.5\mu\text{m}$ 、非表面積  $2.9\text{m}^2/\text{g}$ ) 20重量部、窒化ホウ素粉末 (平均粒径  $5.4\mu\text{m}$ 、非表面積  $4.2\text{m}^2/\text{g}$ ) 30重量部を反応容器中で真空脱泡下で均一に分散させ、内容積  $30\text{cm}^3$ 、注出口断面積  $2\text{mm}^2$  のシリンジに真空脱泡下で充填

し、80℃で30分間、シリンジ全体を加熱し架橋させ、本発明の「押出可能な架橋済グリース状放熱材を充填・封入したシリンジ」を得た。次いで、このシリンジのピストンを親指で軽くおしたところ、架橋済グリース状放熱材が注出口から吐出することができた。この押出可能な架橋済グリース状放熱材を下記の方法で試験し、評価した。

#### 〔拡散現象（しみ現象）の試験方法〕

ガラス板2枚の間に上記押出可能な架橋済グリース状放熱材50gを入れ、ガラス板2枚の間隔が2mmとなるように圧力を加え、押出可能な架橋済グリース状放熱材の厚みを2mmとして、その後は圧力を加えないで、水平状態と傾斜状態に設置した。次いで、環境試験器にて-4℃を30分、100℃を30分のサイクルで300時間の連続試験を行い、その後放熱材の状態を確認した。

#### 〔評価結果〕

水平状態にしたものは、周辺はそのままの位置に留まり拡散現象（しみ現象）は認められなかった。また、傾斜状態にしたものも、液垂れ現象は認められなかった。

一方、押出可能な架橋済グリース状放熱材は、架橋済みのために経時変化が非常に少なかった。

なお、この押出可能な架橋済グリース状放熱材の熱伝導率は、1.5 W/m・Kと優れたものであった。（熱伝導率は、京都電子工業（株）製の迅速熱伝導率計QTM-500にて測定した。）

## 実施例 2

稠度 (JIS K2220 1/4コーン) 65に硬化しうる付加反応型シリコーンゲル (製品名: CF5106 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製) 100重量部、ビニルトリメトキシシランで表面処理した窒化アルミニウム粉末 (平均粒径  $3.5\ \mu\text{m}$ 、非表面積  $2.9\ \text{m}^2/\text{g}$ ) 20重量部、窒化ホウ素粉末 (平均粒径  $5.4\ \mu\text{m}$ 、非表面積  $4.2\ \text{m}^2/\text{g}$ ) 30重量部を反応容器中で真空脱泡下で均一に分散させ、 $80^\circ\text{C}$ で30分間で加熱し架橋させた後、内容積  $30\ \text{cm}^3$ 、注出口断面積  $2\ \text{mm}^2$ のシリンジに真空脱泡下で充填し、本発明の「押出可能な架橋済グリース状放熱材を充填・封入したシリンジ」を得た。次いで、このシリンジのピストンを親指で軽くおしたところ、架橋済グリース状放熱材が注出口から吐出することができた。この押出可能な架橋済グリース状放熱材を下記の方法で試験し、評価した。

### 〔拡散現象 (滲み現象) の試験方法〕

ガラス板2枚の間に上記押出可能な架橋済グリース状放熱材  $50\ \text{g}$ を入れ、ガラス板2枚の間隔が  $2\ \text{mm}$ となるように圧力を加え、押出可能な架橋済グリース状放熱材の厚みを  $2\ \text{mm}$ として、その後は圧力を加えないで、水平状態と傾斜状態に設置した。次いで、環境試験器にて  $-4^\circ\text{C}$ を30分、 $100^\circ\text{C}$ を30分のサイクルで300時間の連続試験を行い、その後放熱材の状態を確認した。



## 〔評価結果〕

水平状態にしたものは、周辺はそのままの位置に留まり拡散現象（しみ現象）は認められなかった。また、傾斜状態にしたものも、液垂れ現象は認められなかった。

一方、押出可能な架橋済グリース状放熱材は、架橋済みのために経時変化が非常に少なかった。

なお、この押出可能な架橋済グリース状放熱材の熱伝導率は、 $1.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と優れたものであった。（熱伝導率は、京都電子工業（株）製の迅速熱伝導率計 QTM-500 にて測定した。）

## 比較例 1

市販の架橋していない流動性熱伝導性シリコンオイルコンパウンドを用いた以外は、実施例 1 と同様な拡散現象（しみ現象）の試験を行い評価した。

## 〔評価結果〕

水平状態にしたものは、周辺はそのままの位置に留まることなく拡散現象（しみ現象）が認められ。しかも、傾斜状態にしたものは、液垂れ現象が認められた。

さらに、流動性熱伝導性シリコンオイルコンパウンドは、架橋済みでないために経時変化が認められた。

## 比較例 2

針入度 (JIS K2207-1980 50g 荷重) 40に硬化しうる付加反応型シリコーンゲル (製品名: CF5106 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製) 100重量部、ビニルトリメトキシシランで表面処理した窒化アルミニウム粉末 (平均粒径  $3.5 \mu\text{m}$ 、非表面積  $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 20重量部、窒化ホウ素粉末 (平均粒径  $5.4 \mu\text{m}$ 、非表面積  $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 30重量部を反応容器中で真空脱泡下で均一に分散させ、内容積  $30 \text{ cm}^3$ 、注出口断面積  $2 \text{ mm}^2$  のシリンジに真空脱泡下で充填し、 $80^\circ\text{C}$  で30分間、シリンジ全体を加熱し架橋させ、「放熱材を充填・封入したシリンジ」を得た。しかし、このシリンジのピストンをエアール等の力にて強く押しても、注出口から吐出することはできず、本発明の「押出可能な架橋済グリース状放熱材を充填・封入したシリンジ」を得ることはできなかった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の押出可能な架橋済グリース状放熱材は、シリコーンゲル中に熱伝導性充填剤を均一に封じこめることができるため、配合量を多くしても分離したり偏在することがなく熱伝導性を高められ、かつどの部分も均一な熱伝導性を示した。

また、グリース、ペースト、粘土等のように、チューブやシリンジ等の容器に入れることができ (他の実施形態としては、シリコーンゲルの原料中に熱伝導性充填剤を分散後に、容器へ移した後、容器ごと加熱させてもよい。)、チューブを手で握ったり、シリンジのピストンをエアールの力で押す程度の弱い力で押し出すことが可能であり、押し出し後は

、力を加え任意の形状にかたちづくることができ、それを適用した機器内で拡散現象（滲み現象）は起こらずたとえ傾斜状態で保持しておいても、そのまま放置しておくかぎり形状をそのままに保つことができる性質（自己保形性）を持ち、架橋済みであるため経時変化が少なく、かつ従来の、熱伝導性シリコーンゴム組成物や熱伝導性シリコーンオイルコンパウンドでは、使用形態はシートに代表される成形品または塗布のみであったが、容器（シリンジやチューブ等）から押出し任意の形状とし、発熱体と放熱体の間にある任意の形状の空間に充填又は充設でき、たとえ傾斜状態のような軽微な負荷を加えた状態で保持しておいても、そのままの形を維持できる（自己保形性）という新しいタイプの使用方法（適用方法、充設方法）ができる放熱材、それを充填・封入してなる容器、その容器の製法、および該容器を用いて発熱性の各種機器に対する放熱方法を提供することができ、機器の長寿命化、高性能化、低故障化、修理容易化、低コスト化等に寄与できる効果がある。

## 請 求 の 範 囲

1. 架橋シリコーンゲル (A) 中に熱伝導性充填剤 (B) を分散してなる架橋済グリース状放熱材であって、

該架橋済グリース状放熱材は、流動性でありながらも自己保形性を持ち、かつ熱伝導性充填剤 (B) の添加量が、架橋シリコーンゲル (A) 100 重量部に対して 5～500 重量部であることを特徴とする押出可能な架橋済グリース状放熱材。

2. 架橋シリコーンゲル (A) は、稠度が 50～100 (JIS K 2220 1/4 コーン) であることを特徴とする請求項 1 に記載の押出可能な架橋済グリース状放熱材。

3. 熱伝導性充填剤 (B) が、フェライト、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の押出可能な架橋済グリース状放熱材。

4. 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の押出可能な架橋済グリース状放熱材が充填、封入されてなる容器。

5. 上記容器の形状が、シリンジ又はチューブであることを特徴とする請求項 4 に記載の容器。

6. 架橋シリコーンゲル (A) 中に熱伝導性充填剤 (B) を分散させるに際し、該架橋シリコーンゲル (A) の原料物質と熱伝導性充填剤 (B) を混合中又は混合後に、加熱させて架橋済グリース状放熱材を得た後、該架橋済グリース状放熱材を容器に充填、封入することを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の容器の製造方法。

7. 架橋シリコーンゲル (A) 中に熱伝導性充填剤 (B) を分散させるに際し、該架橋シリコーンゲル (A) の原料物質と熱伝導性充填剤 (B) を混合して得られた混合液を容器に充填、封入した後、容器全体を加熱させて該容器中のシリコーンゲルを架橋させることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の容器の製造方法。

8. 請求項 4 又は 5 に記載の容器に充填、封入された架橋済グリース状放熱材を電子機器、モータ等の機器中に存在する発熱体と放熱体との間に充填または充設させ、架橋済グリース状放熱材を介して該機器中に発生する不用な熱を逃がすことを特徴とする放熱方法。

[2002年8月20日 (20.08.02) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1-3は取り下げられた；出願当初の請求の範囲4は補正された；新しい請求の範囲9-10が加えられた；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (削除)

2. (削除)

3. (削除)

4. (補正後) 架橋シリコーンゲル (A) 中に熱伝導性充填剤 (B) を分散してなる押出可能な架橋済グリース状放熱材が充填、封入されてなる容器であって、

該架橋済グリース状放熱材は、流動性でありながらも自己保形性を持ち、かつ熱伝導性充填剤 (B) の添加量は、架橋シリコーンゲル (A) 100重量部に対して5～500重量部であることを特徴とする容器。

5. 上記容器の形状が、シリンジ又はチューブであることを特徴とする請求項4に記載の容器。

6. 架橋シリコーンゲル (A) 中に熱伝導性充填剤 (B) を分散させるに際し、該架橋シリコーンゲル (A) の原料物質と熱伝導性充填剤 (B) を混合中又は混合後に、加熱させて架橋済グリース状放熱材を得た後、該架橋済グリース状放熱材を容器に充填、封入することを特徴とする請求項4又は5に記載の容器の製造方法。

7. 架橋シリコーンゲル (A) 中に熱伝導性充填剤 (B) を分散させるに際し、該架橋シリコーンゲル (A) の原料物質と熱伝導性充填剤 (B) を混合して得られた混合液を容器に充填、封入した後、容器全体を加熱させて該容器中のシリコーンゲルを架橋させることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の容器の製造方法。

8. 請求項 4 又は 5 に記載の容器に充填、封入された架橋済グリース状放熱材を電子機器、モータ等の機器中に存在する発熱体と放熱体との間に充填または充設させ、架橋済グリース状放熱材を介して該機器中に発生する不用な熱を逃がすことを特徴とする放熱方法。

9. (追加) 充填、封入される架橋済グリース状放熱材中の架橋シリコーンゲル (A) は、稠度が 50 ~ 100 (JIS K2220 1/4 コーン) であることを特徴とする請求項 4 に記載の容器。

10. (追加) 充填、封入される架橋済グリース状放熱材中の熱伝導性充填剤 (B) が、フェライト、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の容器。

## 条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第4項は、本補正により、特定の組成を有する押出可能な架橋済グリース状放熱材が充填、封入されてなる容器であることを明確にしたものである。

これに対して、引用例には、シリコーンゲルと熱伝導性充填材からなる放熱性シート用シリコーンゲル組成物およびその電子部品用放熱剤としての用途は開示されているが、こうした放熱性組成物を充填、封入してなる容器、或いはその製造方法や使用方法については何ら示唆する記載がない。

本発明は、流動性でありながらも自己保形性をもち、押出可能な架橋済グリース状放熱材を所定の容器に充填、封入することにより、使用の際には、容器から押出し任意の形状とした上で、発熱体と放熱体の間にある任意の形状の空間に充填又は充設でき、しかも傾斜状態のような軽微な負荷を加えた状態で保持しておいても、そのままの形を維持できるという効果を奏するものである。そのため、本発明の容器を用いて発熱性の各種機器に放熱剤を適用すると、機器の長寿命化、高性能化、低故障化、修理容易化、低コスト化等が可能となる。

また、請求の範囲第9および10項は、請求項1～3を削除するとともに、当初請求項1～3の引用項形式であった第4項を独立項形式に補正したことに伴って派生したものであって、当初第4項とは実質的に相違するものではない。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02857

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, C08L83/04, H01L23/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, C08L83/04, H01L23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>Y    | US 5021494 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.),<br>04 June, 1991 (04.06.91),<br>& JP 2-97559 A   | 1-6<br>8              |
| X<br>Y    | JP 9-17922 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.),<br>17 January, 1997 (17.01.97),<br>Claims; Par. Nos. [0008] to [0015]<br>(Family: none) | 1-6<br>8              |
| X<br>Y    | JP 11-49959 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.),<br>23 February, 1999 (23.02.99),<br>Claims; Par. No. [0015]; example 1<br>(Family: none)  | 1-6<br>8              |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | * "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
12 June, 2002 (12.06.02)Date of mailing of the international search report  
25 June, 2002 (25.06.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02857

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 62-281434 A (Hitachi, Ltd.),<br>07 December, 1987 (07.12.87),<br>Claims; page 3, upper right column, line 13 to<br>lower left column, last line; Fig. 1<br>(Family: none) | 8                     |
| A         | US 5100568 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>31 May, 1992 (31.05.92),<br>& JP 3-162493 A  | 1-8                   |
| P,A       | EP 1167457 A2 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>02 January, 2002 (02.01.02),<br>& JP 2002-3718 A  | 1-8                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09K11/06, C08L83/04, H01L23/36

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09K11/06, C08L83/04, H01L23/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X<br>Y          | US 5021494 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.) 199<br>1. 06. 04 & JP 2-97559 A        | 1-6<br>8         |
| X<br>Y          | JP 9-17922 A (東海ゴム工業株式会社) 1997. 0<br>1. 17、特許請求の範囲、【0008】欄～【0015】欄 (フ<br>ァミリーなし) | 1-6<br>8         |
| X<br>Y          | JP 11-49959 A (東芝シリコン株式会社) 199<br>9. 02. 23、特許請求の範囲、【0015】欄、実施例1 (フ<br>ァミリーなし)   | 1-6<br>8         |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 06. 02

国際調査報告の発送日

25.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き). 関連すると認められる文献 |   |                  |
|----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                    | JP 62-281434 A (株式会社日立製作所) 1987.<br>12.07、特許請求の範囲、第3頁右上欄13行～第3頁左下欄<br>最下行、第1図 (ファミリーなし) | 8                |
| A                    | US 5100568 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 19<br>92.05.31 & JP 3-162493 A              | 1-8              |
| P, A                 | EP 1167457 A2 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 2<br>002.01.02 & JP 2002-3718 A            | 1-8              |